

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000143672 A

(43) Date of publication of application: 26 . 05 . 00

(51) Int. Cl	C07F 5/02 A01N 55/08 C09D 5/16		
(21) Application number:	11162720	(71) Applicant:	YOSHITOMI FINE CHEMICAL KK
(22) Date of filing:	09 . 06 . 99	(72) Inventor:	SHIMADA AKIRA KOHARA MASANORI YOSHIMARU MASAHI
(30) Priority:	09 . 09 . 99 JP 10255843		

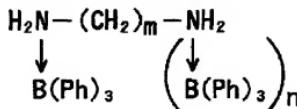
(54) UNDERWATER ANTIFOULING COATING
CONTAINING
TRIPHENYL(ALKYLENEDIAMINE)BORON

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating capable of exhibiting an excellent antifouling activity, even when used together with cuprous oxide or copper rhodanide, by adding a specific triphenyl(alkylenediamine)boron.

SOLUTION: This underwater antifouling agent contains a compound of the formula [Ph is phenyl; (m) is 1-6; (n) is 0 or 1]. The coating may further contain cuprous oxide or copper rhodanide. The compound of the formula preferably includes bistriphenyl(propylenediamine)boron and bistriphenyl(pentylenediamine). The compound of the formula can be synthesized, for example, by reacting triphenylboron with an alkylendiamine in an organic solvent. The underwater antifouling coating capable of expressing a sufficient antifouling effect can be provided only by adding the compound of the formula as an antifouling active ingredient. When further mixed with the cuprous oxide or the copper rhodanide, the expansion of the kinds of aquatic organisms to be antifouling treatment targets and the extension of an effect-retaining time can be expected.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-143672

(P2000-143672A)

(43)公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 07 F 5/02
A 01 N 55/08
C 09 D 5/16

識別記号

F I

C 07 F 5/02
A 01 N 55/08
C 09 D 5/16

テマコード⁷ (参考)
D 4 H 0 1 1
4 H 0 4 8
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-162720

(22)出願日

平成11年6月9日 (1999.6.9)

(31)優先権主張番号 特願平10-255843

(32)優先日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 396020464

吉富ファインケミカル株式会社
大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号

(72)発明者 鶴田 朗

福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉
富ファインケミカル株式会社研究所内
(72)発明者 古原 正則
福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉
富ファインケミカル株式会社研究所内

(74)代理人 100071973

弁理士 谷 良隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トリフェニル(アルキレンジアミン)ボロン含有水中防汚塗料

(57)【要約】

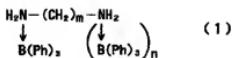
【課題】漁網防汚剤、船底塗料など水中防汚塗料に汎用
されている亜酸化銅やロダン銅と併用しても優れた防汚
効果を持续する有効成分の提供。

【解決手段】ビストリフェニル(アルキレンジアミン)
ボロンやトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを
用いる水中防汚塗料が、上記課題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

【化1】



(式中、Phはフェニル基を、mは1～6の整数、nは0または1を示す。)で表されるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを含有してなる水中防汚塗料。

【請求項2】式(1)において、nが1である請求項1記載の水中防汚塗料。

【請求項3】式(1)において、nが0である請求項1記載の水中防汚塗料。

【請求項4】式(1)において、mが2である請求項1記載の水中防汚塗料。

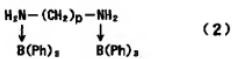
【請求項5】式(1)において、mが2で、nが1である請求項1記載の水中防汚塗料。

【請求項6】式(1)において、mが2で、nが0である請求項1記載の水中防汚塗料。

【請求項7】さらに亜酸化銅またはロダン銅を含有してなる請求項1～6のいずれか1項に記載の水中防汚塗料。

【請求項8】式(2)

【化2】



(式中、Phはフェニル基を示し、pは3または5の整数を示す。)で表されるビストリフェニル(プロピレンジアミン)ボロンまたはビストリフェニル(ベンチレンジアミン)ボロン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は船舶、養殖網、定置網、海底油田の基地、ブイ、発電所の水路の設備、橋梁などの水中構築物に塗装し、これらの構築物の水中部分の表面に付着して生育する水棲生物の付着を防止するのに有効なトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを有効成分として含有する水中防汚塗料に関する。さらに、亜酸化銅またはロダン銅を含有する長期保存安定性と、使用時に継続した防汚効果を発揮する水中防汚塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】フジツボ、ホヤ、セルフラ、ムラサキガイ、カラスガイ、フサコケムシ、アオノリ、アオサなどの水棲生物は、水中構築物の表面に付着し、生育して種々の被害をもたらす。例えば、船舶の船体に水棲生物が付着して生育すると、船舶の速度が低下して燃費が増大する。また水中もしくは水面に固定した港湾施設などの水中構築物に水棲生物が付着すると、これら装置の有す

る個々の機能が十分に発揮されにくくなる。さらに、それら水棲生物が養殖網、定置網などの漁網に付着すると、網目がつまり魚類を致死せざることがあることも知られている。水棲生物の付着は、大きな経済的な損失を与えるため、多大の労力と費用をかけて、これら被汚損対象物の保守に努めているのが現状である。特に、水棲生物の生育や付着を阻止する効果をもつ有効成分を含有した水中防汚塗料を水中構築物に塗布することが有効な対策として知られており、各種の水中防汚塗料が研究開発され、また実用化されている。

【0003】従来、水中防汚塗料としては、亜酸化銅やロダン銅と、有機錫化合物とを併用して用いることが特に有効であることが知られており、広く用いられていたが、有機錫化合物は概して毒性が強く、これらを含有する商品を不用意に取り扱うと取り扱いに障害を及ぼす恐れがあるうえに、環境に悪影響を与える可能性もあり、使用に制限を設けられている状況である。ところで、水中防汚塗料に用いられる水棲生物の付着を阻止する有効成分として、有機硼素化合物が用いられている。例えば、米国特許3,211,679号公報には防汚性化合物としてトリフェニルボロンと置換または非置換ビリジンとの付加化合物やトリフェニルボロンと脂肪族モノアミンとの付加化合物が、特開平8-295608号公報あるいは特開平8-295609号公報にはトリフェニルボラン-アルキルアミン錯化合物を含有する魚網防汚剤や有機溶剤との溶液が、国際出版WO 97/27254公報にはトリフェニルボラン-ロジアンミン付加化合物を含有する水中防汚塗料が記載されている。これらのトリフェニルボロン誘導体は有用な化合物であるものの、何れも亜酸化銅やロダン銅と併用するとトリフェニルボロン骨格が分解し、防汚性能が損なわれる点が障害となつて、亜酸化銅やロダン銅と併用することが望まれる水中防汚塗料には使用できない状況であった。

【0004】また、本発明の水中防汚塗料で用いるビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロンやビストリフェニル(ヘキサメチレンジアミン)ボロンは、米国特許3,062,708号公報に葉状植物阻止剤として記載されている。また、ビストリフェニル(ブチレンジアミン)ボロンは、米国特許5,075,292号公報に農薬として記載されている。しかしながら、上記の文献には、ビストリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンが水棲生物付着防止を目的とした水中防汚塗料の有効成分として用いられること、あるいは亜酸化銅やロダン銅と併用できることについて何等記載されていない。なお、ビストリフェニル(プロピレンジアミン)ボロンやビストリフェニル(ベンチレンジアミン)ボロンは、文献に記載がなく知られてない化合物である。

【0005】

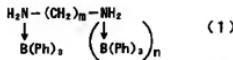
【発明が解決しようとする課題】このような状況下、水中防汚塗料に汎用されている亜酸化銅やロダン銅と併用

しても長期にわたって優れた防汚効果を持続できる水中防汚塗料の有効成分が求められていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決する水中防汚塗料を開発するため銳意研究した結果、式(1)

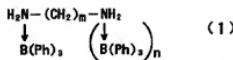
【化3】



(式中、Phはフェニル基、mは1～6の整数、nは0または1を示す。)で表されるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンが、亜酸化銅やロダン銅と併用する場合であっても、優れた防汚活性を有することを見出した。

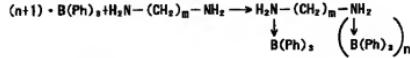
【0007】すなわち、本発明は、(1)式(1)

【化4】



(式中、Phはフェニル基を、mは1～6の整数、nは0または1を示す。)で表されるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを含有してなる水中防汚塗料、

(2)式(1)において、nが1である前記(1)記載*

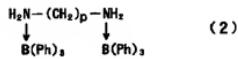


(式中、Phはフェニル基、mは1～6の整数、nは0または1を示す。)に記載したとおり、1または2モルのトリフェニルボロンと、1モルのアルキレンジアミンとを有機溶媒中に反応させることにより、式(1)で表されるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを製造することができる。

【0009】前記反応式において、例えばmが2で、nが0または1である場合の製造法についてさらに詳細に説明する。まず、トリフェニルボロンとエチレンジアミンとを、1:1または2:1のモル比で、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などの有機溶媒に溶解する。得られた溶液を、空気を排除して窒素などの不活性ガスの雰囲気下に0～60°Cで30分間から2日間攪拌すると、目的のモノまたはビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロンが得られる。次に反応液から溶媒を留去して濃縮した後、結晶を濾別し、少量の溶媒で洗浄し乾燥すると、高純度の生成物としてモノまたはビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロンを得ることができる。必要に応じてさらにトルエンなどの溶媒で再結晶化して、さらに精製することができる。mが1または3～6の場合についても、対応するアルキレンジアミンを用いることにより、上記に準じた方法に

*の水中防汚塗料、(3)式(1)において、nが0である前記(1)記載の水中防汚塗料、(4)式(1)において、mが2である前記(1)記載の水中防汚塗料、(5)式(1)において、mが2で、nが1である前記(1)記載の水中防汚塗料、(6)式(1)において、mが2で、nが0である前記(1)記載の水中防汚塗料、(7)さらに亜酸化銅またはロダン銅とを含有してなる前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の水中防汚塗料、および(8)式(2)

【化5】



(式中、Phはフェニル基を示し、pは3または5の整数を示す。)で表されるビストリフェニル(プロピレンジアミン)ボロンまたはビストリフェニル(ベンチレンジアミン)ボロン、である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の塗料で用いる式(1)で表されるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンは以下の方法により製造することができる。すなわち、下記反応式

【化6】

よって、対応するモノまたはビストリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを製造することができる。

【0010】本発明の水中防汚塗料は、防汚性有効成分として用いる式(1)で示されるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを防汚性にすべき塗料共成物に通常の手段で配合することにより製造することができる。このような有効成分化合物を配合する手段としては、有効成分化合物を溶解する有機溶媒に溶解するか、または適当な有機溶媒がない場合には、有効成分化合物を粉末のまま混合粉碎器、例えばスマイザー等により機械的に均一に粉碎混合する。このように得られた有効成分化合物の溶液、あるいは有効成分化合物の粉末に対して塗料用の有機溶媒、界面活性剤、塗料用樹脂、可塑剤、顔料およびその他の所用な塗料用補助成分を添加し、均一に混和することにより防汚塗料を製剤化することが可能である。本発明の水中防汚塗料に使用しうる塗料用樹脂は、基材表面に塗膜を形成するための塗膜形成性樹脂であって、従来の水中防汚塗料に通常用いられており樹脂と同様のものが使用できる。例えば、その樹脂としては塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-ビニルイソブチルエーテル共重合体、ステレン-ブタジエン系共重合体、塩化ゴム系樹脂、塩素化ポリブリベン系樹脂、石油系樹脂、アルキド系樹脂、アクリル

系樹脂、フェノール系樹脂、合成ゴム、エポキシ系樹脂、シリコンゴム、シリコン系樹脂、テフロン系樹脂等があげられる。本発明の水中防汚塗料における式(1)のトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンの配合量は、塗料用樹脂100重量部に対し、0.1~350重量部の範囲であり、好ましくは約1~150重量部の範囲が適当である。さらに、上記の可塑剤は塗料用樹脂100重量部あたり20重量部またはそれ以下の量で配合することが望ましい。

【0011】本発明の水中防汚塗料には、必要に応じて着色顔料または着色料、例えば、チタン白、ベンガラ、カーボン、シアノブルー、シアニングリーン等、または体質顔料、例えばタルク、バリタ、亜鉛華等を配合できる。使用する有機溶媒の種類は、前記の塗料用樹脂およびその他の配合すべき各成分を溶解もしくは分散しうるものであればよく、特に限定されるものではない。そのような有機溶媒としては、例えば、アルコール類(メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、エチレングリコールなど)、芳香族系炭化水素類(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、クメンなど)、エーテル類(エチルエーテル、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル類(酢酸エチル、エチレングリコールアセテート、酢酸アミルなど)、ニトリル類(アセトニトリル、ブロピオニトリル、アクリロニトリルなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなど)、グリコールエーテル類(エチレングルコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど)、アミン類(エチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミンなど)、脂肪族または脂環族炭化水素類(n-ヘキサン、シクロヘキサンなど)、石油留分(パラフィン類、灯油、軽油など)などがあげられる。

【0012】本発明の水中防汚塗料には式(1)のトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンを防汚性有効成分として配合するだけで十分な防汚効果が発揮されるが、亜酸化銅またはロダン銅を配合することにより防汚対象の水棲生物の種類の拡大、効果持続時間の延長を計ることができる。この亜酸化銅またはロダン銅の塗料中の配合割合は通常1~30重量%、好ましくは2~20重量%程度である。その他さらに、従来一般に公知の防汚防藻剤、防藻剤、たとえばジンクジメチルジオカーバメート、2-メチルチオオーリー-4-チ-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジンクエチレンビスジオカーバメート、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)インチアゾリン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N'-ジ

メチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ビリジンチオオール-1-オキシド亜鉛、2-ビリジンチオオール-1-オキシド銅塩、テトラメチルチウラムジスルファイト、テトラエチルチウラムジスルファイト、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、3-ヨード-2-ブロビニルブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリルスルホン、ビスマジメチルジオカカルバモイルジンクエチレンビスジオカーバメート、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オーンなどの1種あるいは2種以上を併せて配合してもよい。

【0013】

【実施例】以下に、実施例、合成例および試験例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。また、実施例において用いる部は重量基準である。

合成例1 ピストリフェニル(エチレンジアミン)ボロンの合成

グローブボックスに乾燥した窒素ガス注入して、酸素と水分を追い出したグローブボックス内で以下の作業をした。トリフェニルボロン2.42g(10ミリモル)を50mLのテトラヒドロフランとベンゼンとの混合溶媒に溶かし、そのトリフェニルボロン溶液を100mL容量の分液ロートに入れた。温度計、攪拌機、窒素導入口をつけた200mL容量の四つ口フラスコに、エチレンジアミン0.30g(5ミリモル)と上記のテトラヒドロフラン-ベンゼン混合溶媒50mLとを入れ、かきませて溶かした。窒素導入口より窒素ガスを流してフラスコ内を窒素ガスで置換した。攪拌しながら上記の分液ロートより10分間かけて室温でトリフェニルボロン溶液を滴下し、同温で5時間かき混ぜて反応させた。反応終了後、有機溶媒を減圧下に留去し、白色固体を得た。この白色固体を、トルエン溶媒から再結晶させ、濾過、乾燥してピストリフェニル(エチレンジアミン)ボロン2.58g(収率9.5%)が得られた。得られた化合物を赤外スペクトル(IR)にて分析し、結果を【図1】に示した。

【0014】合成例2 ピストリフェニル(プロピレンジアミン)ボロンの合成

エチレンジアミン0.30g(5ミリモル)の替わりに、プロピレンジアミン0.37g(5ミリモル)を用いて、合成例1と同様に操作し白色固体を得た。この白色固体を、合成例1と同様に操作し、ピストリフェニル(プロピレンジアミン)ボロンを2.62g(収率9.4%)が得られた。得られた化合物を赤外スペクトル(IR)にて分析し、結果を【図2】に示した。

【0015】合成例3 ピストリフェニル(ベンチレンジアミン)ボロンの合成

エチレンジアミン0.30g(5ミリモル)の替わり

に、ペントラエンジアミンO. 51 g (5ミリモル) を用いて、合成例1と同様に操作し、白色固体を得た。この白色固体を、合成例1と同様に操作し、ビストリフェニル(ペントラエンジアミン)ボロンを2. 79 g (收率95%) が得られた。得られた化合物を赤外スペクトル (IR) にて分析し、結果を [図3] に示した。

【0016】合成例4 トリフェニル(エチレンジアミン)ボロンの合成

グローブボックスに乾燥した窒素ガス注入して、酸素と水分を追い出したグローブボックス内で以下の作業をした。トリフェニルボロン1. 21 g (5ミリモル) を50 mlのテトラヒドロフランとベンゼンとの混合溶媒に溶かし、そのトリフェニルボロン溶液を1.00 ml容量の分液ロートに入れた。温度計、攪拌機、窒素導入口をつけた2.00 ml容量の四つ口フラスコに、エチレンジアミンO. 30 g (5ミリモル) と上記のテトラヒドロフランベンゼン混合溶媒5.0 mlを入れ、かきまぜて溶かした。窒素導入口より窒素ガスを流してフラスコ内を窒素ガスで置換した。攪拌しながら上記の分液ロートより10分間かけて室温でトリフェニルボロン溶液を滴下し、同温で5時間かき混ぜて反応させた。反応終了後、有機溶媒を減圧下に留去し、白色固体を得た。この白色固体を、トルエン溶媒から再結晶させ、濾過、乾燥してトリフェニル(エチレンジアミン)ボロン1. 44 g (收率95%) が得られた。

mp 157. 8~159. 8°C;

元素分析値: C₂₀H₁₅BN₃として

計算値: C 79. 48, H 7. 67, N 9. 27

実測値: C 79. 68, H 7. 78, N 9. 08

IR (KBr) cm⁻¹: 3382, 3322, 3233

8;

NMR (CDCl₃): δ 1. 00 (2H), δ 2. 64 (4H), δ 4. 66 (2H), δ 7. 07~7. 50 (15H).

MS (EI, P_os.): m/e (強度) 242 (5), 164 (100), 61 (6)

【0017】次に本発明のビストリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンが、トリフェニルボロン誘導体や、同じタイプのアルキレンジアミン誘導体に比べて、亜酸化銅やロダン銅に対して安定であることを示すために、40 安定性試験を行なった。

安定性試験1

以下のA~Hの化合物について、以下の方法で安定性試験を実施した。

A: トリフェニル(ビリジン)ボロン (米国特許3,121,679号公報記載に準じて合成した。)

B: トリフェニル(オクチルアミン)ボロン (特開平8-295608号公報記載に準じて合成した。)

C: ビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロン (式(1)のm=2, n=1の化合物、合成例1により合成 50

した。)

D: ビストリフェニル(プロピレンジアミン)ボロン (式(1)のm=3, n=1の化合物、合成例2により合成した。)

E: ビストリフェニル(ペントラエンジアミン)ボロン (式(1)のm=5, n=1の化合物、合成例3により合成した。)

F: ビストリフェニル(オクチレンジアミン)ボロン (式(1)のm=6, n=1の化合物、合成例1に準じて合成した。)

G: ビストリフェニル(デシレンジアミン)ボロン (式(1)のm=12, n=1の化合物、合成例1に準じて合成した。)

H: トリフェニル(エチレンジアミン)ボロン (式(1)のm=2, n=0の化合物、合成例4に準じて合成した。)

【0018】上記のA~Hの供試化合物を1重量部、亜酸化銅を6重量部、キシレンを3.0重量部混合し、約20分間加熱し、2.5°Cから8.0°Cに昇温後、8.0°Cを保持、2時間後、4時間後、8時間後に少量取り出し、高速液体クロマトグラフ (HPLC) にて供試化合物を定量分析し、供試化合物の残存率を算出した。HPLCの測定条件は、ODSカラムを用い、溶離剤は、メタノール/テトラ-*n*-ブチルアンモニウムホスファイト系のpH 7. 5のものを、検出器は紫外線 (UV) 220 nmのものを用いた。

安定性試験2

亜酸化銅の替わりに、ロダン銅を用いて、安定性試験1と同様の方法により実施した。試験結果を [表1] および [表2] に示す。

【0019】

【表1】

対照試験品 安定性

供試化合物	残存率 (%)		
	2時間	4時間	8時間
A	81	38	1
B	82	43	1
C	98	97	91
D	91	77	51
E	84	48	16
F	77	32	4
G	72	29	2
H	85	83	82

【0020】

【表2】

対ロダン鋼 安定性

供試化合物	残存率(%)		
	2時間	4時間	8時間
A	83	41	1
B	82	40	1
C	99	98	92
D	93	76	47
E	81	52	18
F	81	48	3
G	74	29	4
H	88	85	83

【0021】安定性試験の結果より、式(1)におけるmが2~6、好ましくは2~5、さらに好ましくはmが2であるトリフェニル(アルキレンジアミン)ボロンは、亜酸化銅またはロダン鋼が存在する場合であっても、トリフェニル(ビリジン)ボロンやトリフェニル(オクチルアミン)ボロン、あるいはアルキレン基の炭素数が12であるトリフェニル(ドデカレンジアミン)ボロンと比較して、極めて安定であることがわかる。

【0022】実施例1

ビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロン10部、ビニル系樹脂ワニス30部、塩素化イソブレンゴム10部、亜鉛華10部、ベンガラ5部、コロイド状シリカ3*

* 部、タルク10部、キシレン15部、メチルイソブチルケトン5部、n-ブチルアルコール2部の合計100部を、ボールミル中で5時間、転動混合することによって分散させ、均質な水中防汚塗料を得た。

【0023】実施例2~3

実施例1と同様の調製方法により、【表3】に示す塗料の配合組成に従って配合成分を混合し、実施例2~3の塗料を調製した。

実施例4

10 ビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロン10部を、トリフェニル(エチレンジアミン)ボロン10部に代えた以外は実施例1の調製法に従って調製し均質な水中防汚塗料を得た。

実施例5, 6

実施例4と同様の調製法により【表3】に示す塗料成分を混合して実施例5, 6の水中防汚塗料を調製した。

比較例1~6

防汚有効成分を【表3】に示すものに代えた以外は実施例1と同様の調製法により、比較例1~6の水中防汚塗料を調製した。

【0024】

【表3】

塗料の配合成分	成 分 名	塗 料 組 成 (重 量 %)											
		実 施 例						比 較 例					
塗料用樹脂	ビニル系樹脂ワニス	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	塩素化イソブレンゴム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
顔料	正鉛華	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ベンガラ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	コロイド状シリカ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
防汚性有効成分	EDA-BTPB*	10	5	5									
	EDA-TBP**				10	5	5						
	PK***							10	5	5			
	TPB-G****										10	5	5
有機溶剤	塩酸化銅	10					10				10		
	ロダン鋼						10				10		
	キシレン	15	10	10	15	10	10	15	10	10	15	10	10
	MIBK*	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

*1: ビストリフェニル(エチレンジアミン)ボロン。 *2: トリフェニル(エチレンジアミン)ボロン。
*3: トリフェニル(ビリジン)ボロン。 *4: トリフェニル(オクチルアミン)ボロン。 *5: メチルイソブチルケトン

【0025】実施例1~6および比較例1~6の効力試験

サンドブラスト処理鋼板に予め通常の防汚塗料を塗布しておき、その乾燥した塗膜の上から、実施例1~6、比較例1~6の塗料を2回刷毛塗りして水中防汚塗料の乾燥塗料膜厚が約1.00μmの試験版(1000mm×300mm)を作成した。この試験版を高知県宿毛市宿毛湾内において深さ1.5mの海中に、24ヶ月間浸漬し、浸漬後、6ヶ月後、12ヶ月後、18ヶ月後、24ヶ月における水接付着生物の付着状況を観察し、下記に示す

* 水接付着生物の付着程度の評価基準により防汚効果を判定した。結果を【表4】に示す。

付着なし	◎
付着面積 10%未満	○
付着面積 10~20%未満	△
付着面積 20~30%未満	×
付着面積 30%以上	××

【0026】

【表4】

塗布した防腐塗料	防汚効果			
	浸漬6ヶ月目	浸漬12ヶ月目	浸漬18ヶ月目	浸漬24ヶ月目
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
比較例1	○	○	△	×
比較例2	×	××	××	××
比較例3	×	××	××	××
比較例4	○	○	△	×
比較例5	×	××	××	××
比較例6	×	××	××	××

【0027】〔表4〕から明らかなとおり、実施例1～6のビストリフェニル（エチレンジアミン）ボロンまたはトリフェニル（エチレンジアミン）ボロンが配合された水中防腐塗料を塗布した試験板は、浸漬24ヶ月目で付着面積が10%未満であり良好な効果を示した。これに比べて、比較例1～6の塗料を塗布された試験板は、浸漬6ヶ月目ですでに防腐効果の低下が見られ、更に亜酸化銅やロダン銅と併用できなことがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明の式(1)のトリフェニル（アルキレンジアミン）ボロンを含有する水中防腐塗料は優れた水中防腐効果を示すとともに、一般に水中防腐塗料に*

*用いられる成分である亜酸化銅やロダン銅と併用しても長期間安定で、優れた防腐効果を発揮する。

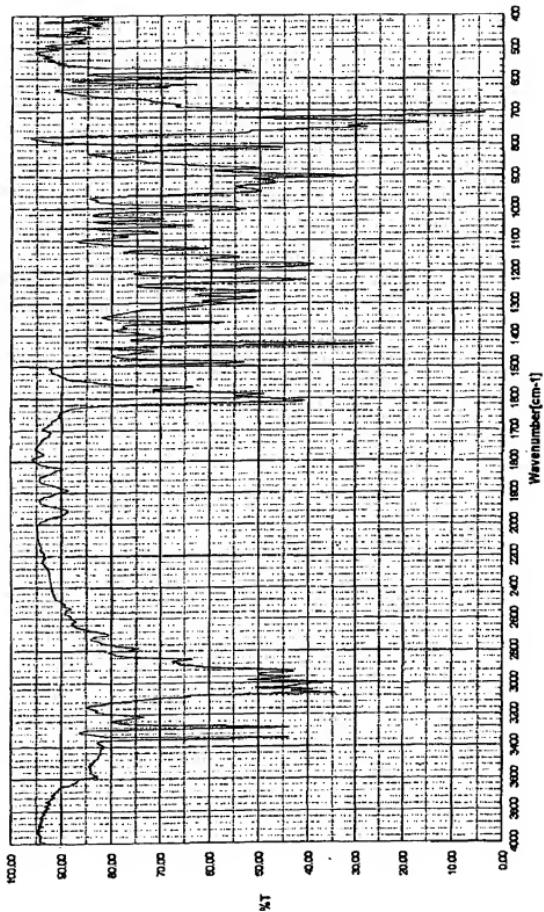
【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得られたビストリフェニル（エチレンジアミン）ボロンの赤外線吸収スペクトル図（IRチャート）。

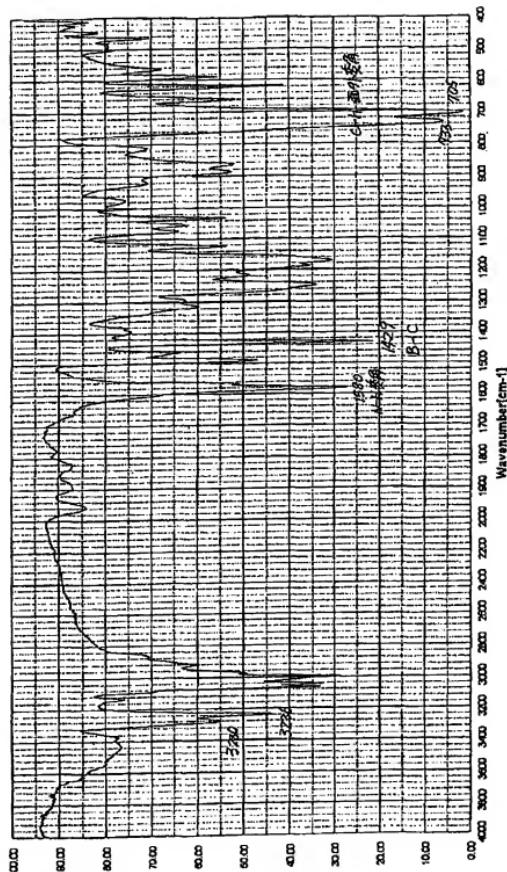
【図2】合成例2で得られたビストリフェニル（プロピレンジアミン）ボロンの赤外線吸収スペクトル図（IRチャート）。

【図3】合成例3で得られたビストリフェニル（ベンチレンジアミン）ボロンの赤外線吸収スペクトル図（IRチャート）。

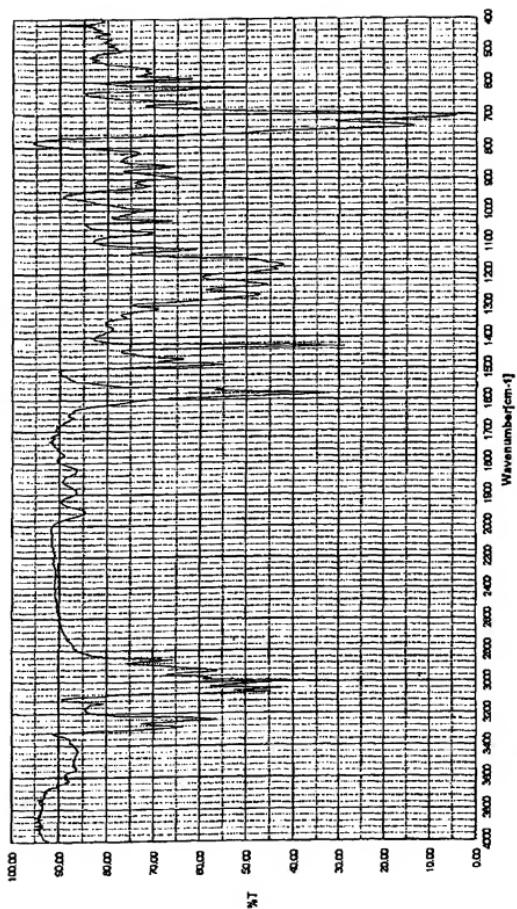
【図1】



【図2】



【図3】



プロントページの続き

(72)発明者 吉丸 正哲
福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉
富ファインケミカル株式会社研究所内

F ターム(参考) 4H011 AD01 BA01 BB16 BC19 DA23
4H048 AA01 AA03 AB99 VA30 VA75
VB10
4J038 EA011 HA216 JC18 JC37
NA05 PB05